

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-106925

(43)Date of publication of application : 22.04.1997

(51)Int.Cl.

H01G 4/12

H01G 4/30

H01G 4/30

(21)Application number : 07-265091

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 13.10.1995

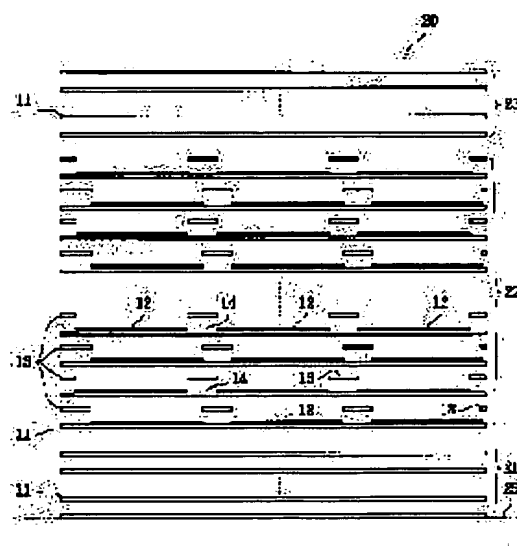
(72)Inventor : HARADA KOICHIRO  
WAKABAYASHI KEIICHI

## (54) METHOD OF MANUFACTURING LAYERED CERAMIC CAPACITOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To equalize the thickness of the part forming inner electrode layers after lamination with that of the part not forming the inner electrodes so that cracking inside the laminated layers may be avoided while enhancing the moisture resistance and avoiding the decline in the thermal shock.

SOLUTION: A dielectric layer 11 formed of dielectric slurry is printed with conductive paste with intervals to form a plurality of inner electrode layers for the formation of thickness adjusting dielectric layers 13 in almost the same thickness as that of the electrodes 12 by printing the spaces between layers 12 as well as the end with the dielectric paste. Next, a dielectric layer 14 for lamination is formed of the slurry. In such a constitution, the slurry is prepared by mixing dielectric particles, an organic binder and the first solvent in low boiling point with one another, so that, after mixing this slurry with the second solvent in higher boiling point than that of the first solvent, the first solvent contained in the dielectric slurry may be substituted with the second solvent by heating at a specific temperature to prepare this paste.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The process which opens and carries out printing desiccation of the conductive paste for spacing, and forms two or more internal electrode layers (12) on the dielectric layer (11) formed of the dielectric slurry, or a base film, Printing desiccation of the dielectric paste is carried out at the edge of said internal electrode layer (12) between said internal electrode layers (12) on the dielectric layer (11) in which said internal electrode layer (12) was formed, or said base film. The process which forms the dielectric layer for thickness adjustment (13) which has thickness comparable as the thickness of said internal electrode layer (12), In the manufacture approach of a stacked type ceramic condenser including the process which forms the dielectric layer for piles by said dielectric slurry (14) on said dielectric layer for thickness adjustment (13), and an internal electrode layer (12) Said dielectric slurry is prepared by mixing dielectric porcelain powder, an organic binder, and the 1st organic solvent of a low-boiling point. After adding the 2nd organic solvent of a high-boiling point and mixing from the boiling point of said 1st organic solvent to said dielectric slurry, The manufacture approach of the stacked type ceramic condenser characterized by preparing said dielectric paste by permuting the 1st organic solvent which heats said dielectric slurry at temperature lower than the boiling point of said 2nd organic solvent, and is contained in said dielectric slurry by the 2nd organic solvent.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the stacked type ceramic condenser which can be applied to a dry lay up method or a wet-lay-up method. Furthermore, it is related with the manufacture approach of the stacked type ceramic condenser at the time of laminating Green object formation in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, small [ of the capacitor used as a circuit element ] and large capacity-ization have come to be strongly required with a microminiaturization of radio, a micro cassette recorder, an electronic tuner, a video camera, etc., and development of thin and light electronic equipment. The stacked type ceramic condenser is known as components with which are satisfied of these demands. In order to manufacture this stacked type ceramic condenser by the wet-lay-up method, first, for example, dielectric porcelain powder, an organic binder, a plasticizer, and an organic solvent are mixed, a dielectric slurry is prepared, after carrying out the laminating of the ceramic dielectric layer by the curtain coat method at 10 micrometers of thickness numbers and drying this dielectric slurry on a base plate, spacing is opened in the top face of this dielectric layer, and two or more internal electrode layers are formed by screen-stenciling a conductive paste and drying. After it repeats this by turns and it carries out a multiple-times laminating, by being stuck by pressure, a laminating Green object is made and this Green object is cut in the shape of a chip in the unit of an internal electrode layer. Then, after carrying out debinder processing of the chip object, it calcinates, and considers as a bare chip and, finally an external electrode is formed in the end face of a bare chip. In order to manufacture this stacked type ceramic condenser by the dry lay up method, membrane formation desiccation of the above-mentioned dielectric slurry is carried out on a base film by the doctor blade method etc., a ceramic green sheet is made, and two or more internal electrode layers are formed in the top face of the dielectric layer which consists of this green sheet like a wet-lay-up method. Next, after carrying out two or more sheet laminating of the green sheet with which the internal electrode layer was formed, exfoliating a base film, cutting of a laminating Green object, debinder processing of a chip object, and baking are performed like a wet-lay-up method, and an external electrode is formed.

[0003] On the other hand, small [ of a capacitor ] and the demand of large-capacity-izing are still stronger recently, and in order to fill this demand, buildup of the number of laminatings and the lamination of a dielectric layer are indispensable [ the demand ]. However, if the number of laminatings increases when a mass stacked type ceramic condenser is manufactured by an above-mentioned wet-lay-up method or an above-mentioned dry lay up method, thickness a of the part 2 which forms the internal electrode layer 1 from the relation of the thickness of an internal electrode layer behind a laminating as shown in drawing 4 will become larger than thickness b of the part 3 which does not form the internal electrode layer 1. This phenomenon will become remarkable if the number of laminatings increases further, when it is a wet-lay-up method, a conductive paste gives it at the time of electrode formation, and it produces problems, like an internal electrode layer bleeds. This internal electrode layer blot causes a short circuit of the electrodes which are not insulated by the dielectric layer, and reduces the dependability of a capacitor greatly. Moreover, if it is going to carry out a laminating to a multilayer by heating sticking by pressure in this condition, the part 3 in which an internal electrode layer is not formed of the difference of thickness a of the formation part 2 of an internal electrode layer and thickness b of the part 3 which is not formed will become the lack of a pressure. For this reason, distortion may arise in that

boundary, the adhesion between layers may be inferior, and defects, such as an exfoliation phenomenon (delamination) and a minute crack, may occur by internal stress between an internal electrode layer and a dielectric layer at the time of baking. These defects had the trouble of degrading a capacitor when the thermal shock of extent immersed without preheating of a capacitor in a solder tub is given, and having shortened a moisture-proof life, and reducing the dependability as a capacitor.

[0004] In order to solve this point, in case the capacitor section is formed, the approach of only the part of an internal electrode layer piercing the ceramic dielectric sheet piled up on an internal electrode layer, or making only that part thin is proposed (JP,53-42353,A). Moreover, as shown in drawing 3, on a base film 5, open and carry out printing desiccation of the conductive paste for spacing, and two or more internal electrode layers 6 are formed. After forming the dielectric layer 7 for thickness adjustment which carries out printing desiccation of the dielectric paste at the edge of the internal electrode layer 6 between the internal electrode layers 6 on this base film 5, and has thickness comparable as the thickness of an internal electrode layer, The manufacture approach of the green sheet for stacked type ceramic condensers which forms the dielectric layer 8 for piles by the dielectric slurry on the dielectric layer 7 for thickness adjustment and the internal electrode layer 6 is proposed (JP,3-74820,A). In the case of the above-mentioned manufacture approach, the printing pattern of a conductive paste and the printing pattern of a dielectric paste become the negative of a photographic film, and positive relation.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the approach shown in drawing 3, when preparing the above-mentioned dielectric paste and a dielectric slurry, in order to make the same the degree of sintering of the dielectric layer for thickness adjustment, and the dielectric layer for piles, a raw material with same dielectric porcelain powder other than an organic solvent, organic binder, etc. is used. However, there is very little amount of the dielectric paste used for forming the dielectric layer for thickness adjustment compared with the amount of the dielectric slurry used for forming the dielectric layer for piles. For this reason, it will be necessary to make separate the process pulverized while kneading dielectric porcelain powder, an organic binder, and an organic solvent at the time of preparation of a dielectric paste and a dielectric slurry. When a production process is set aside, the dispersibility of dielectric porcelain powder, powdered mean particle diameter, a configuration, specific surface area, etc. are delicately different by the dielectric paste and the dielectric slurry. For this reason, after the degree of sintering of the dielectric layer for thickness adjustment and the dielectric layer for piles stops being thoroughly in agreement and calcinates a laminating Green object, it is easy to generate a minute crack, delamination, etc. in these interfaces. Consequently, when a multilayer capacitor is used in a heat-and-high-humidity environment, a steam invades through a crack, the moisture resistance of a capacitor falls or the problem of the thermal shock resistance of a capacitor falling newly occurs. The thickness of the part which forms the electrode layer behind a laminating becomes comparable as the thickness of the part which does not form the electrode layer, and the object of this invention does not produce a crack inside a laminating, but is excellent in moisture resistance, and is to offer the manufacture approach of the stacked type ceramic condenser which does not produce degradation on thermal-shock level.

[0006]

[Means for Solving the Problem] As shown in drawing 1 and drawing 2, invention concerning this application claim 1 The process which opens and carries out printing desiccation of the conductive paste for spacing, and forms two or more internal electrode layers 12 on the dielectric layer 11 formed of the dielectric slurry, or a base film, The process which forms the dielectric layer 13 for thickness adjustment which carries out printing desiccation of the dielectric paste at the edge of the internal electrode layer 12 between the internal electrode layers 12 on the dielectric layer 11 which formed the section electrode layer 12 among these, or a base film, and has thickness comparable as the thickness of the internal electrode layer 12, It is amelioration of the manufacture approach of a stacked type ceramic condenser including the process which forms the dielectric layer 14 for piles by the above-mentioned dielectric slurry on this dielectric layer 13 for thickness adjustment, and the internal electrode layer 12. The characteristic configuration prepares the above-mentioned dielectric slurry by mixing dielectric porcelain powder, an organic binder, and the 1st organic solvent of a low-boiling point. After adding the 2nd organic solvent of a high-boiling point and mixing from the boiling point of the 1st organic solvent to this dielectric slurry, It is in preparing the above-mentioned dielectric paste by permuting the 1st organic solvent which heats a dielectric slurry at temperature lower than the boiling point of the 2nd organic

solvent, and is contained in a dielectric slurry by the 2nd organic solvent.

[0007] The difference of the thickness of the part in which the internal electrode layer 12 is formed, and the thickness of the part in which the internal electrode layer 12 is not formed is lost by forming the dielectric layer 13 for thickness adjustment between the dielectric layer 11 of the laminating Green object 20 interior, and the internal electrode layers 12 on 14, and in the edge of the internal electrode layer 12. Thereby, the stress in the boundary section of the dielectric layer of the laminating Green object 20 and an internal electrode layer can be eased. Moreover, after adding the organic solvent of a high-boiling point to a dielectric slurry and mixing, by permuting the organic solvent of the low-boiling point contained in a dielectric slurry by the organic solvent of a high-boiling point, and preparing a dielectric paste, the description of the dielectric porcelain powder contained during a dielectric paste becomes the same as the description of the dielectric porcelain powder contained in a dielectric slurry, and each sintering property of dielectric layers 11 and 14 and the dielectric layer 13 for thickness adjustment becomes the same. Consequently, defects, such as a crack, are not produced in the interface of dielectric layers 11 and 14 and the dielectric layer 13 for thickness adjustment, but it excels in moisture resistance as a stacked type ceramic condenser, and degradation on thermal-shock level is not produced.

[0008]

[Embodiment of the Invention] In performing this invention by the wet-lay-up method, dielectric porcelain powder, an organic binder, a plasticizer, and the organic solvent of a low-boiling point are mixed first, and a dielectric slurry is prepared, and after carrying out the laminating of the ceramic dielectric layer by the curtain coat method at 10 micrometers of thickness numbers and drying this dielectric slurry on a base plate, spacing is opened in the top face of this dielectric layer, and it forms two or more internal electrode layers by screen-stenciling a conductive paste and drying. Subsequently, it is made from the above-mentioned dielectric slurry, and including the organic solvent of the boiling point higher than the organic solvent of the above-mentioned low-boiling point, except viscosity being high, printing desiccation of the same dielectric paste as the above-mentioned dielectric slurry is carried out at the edge of an internal electrode layer between internal electrode layers, and the dielectric layer for thickness adjustment of the same thickness as an internal electrode layer is formed. Next, on this dielectric layer for thickness adjustment, and an internal electrode layer, the above-mentioned dielectric slurry is applied and the dielectric layer for piles is formed. An internal electrode layer, the dielectric layer for thickness adjustment, and the dielectric layer for piles are further formed on this dielectric layer for piles at this order, and after carrying out the multiple-times loop of this process and making a layered product, a laminating Green object is made by sticking this by pressure. Furthermore, this Green object is continuously cut in the shape of a chip in the unit of an internal electrode layer. Then, after carrying out debinder processing of the chip object, it calcinates, and considers as a bare chip and, finally an external electrode is formed in the end face of a bare chip.

[0009] Moreover, in performing this invention by the dry lay up method, by screen-stenciling a conductive paste on a base film, and drying, two or more internal electrode layers are formed, and subsequently between these internal electrode layers and to the edge of an internal electrode layer, it is made from the above-mentioned dielectric slurry, printing desiccation of the dielectric paste containing the organic solvent of a high-boiling point is carried out, and it forms the dielectric layer for thickness adjustment of the same thickness as an internal electrode layer. On the other hand, including the organic solvent of a low-boiling point, except viscosity being low, membrane formation desiccation of the same dielectric slurry as the above-mentioned dielectric paste is carried out by the doctor blade method etc. on a base film, and a ceramic green sheet is made. This green sheet is a sheet for forming the dielectric layer for piles, the discharge-ring dielectric section mentioned later, and the arm-top-cover dielectric section. Exfoliating a base film, the laminating of the above-mentioned green sheet is carried out, the discharge-ring dielectric section is formed, the laminating of the sheet with which membrane formation desiccation of an internal electrode layer and the dielectric layer for thickness adjustment was carried out on it is carried out to the discharge-ring dielectric section, exfoliating a base film similarly, and the laminating of the dielectric layer for thickness adjustment is carried out on it. The multiple-times repetition laminating of this process is carried out, and a layered product is made. After making a laminating Green object and cutting this by sticking a layered product by pressure like a wet-lay-up method hereafter, debinder processing of a chip object and baking are performed, and an external electrode is formed.

[0010] The printing pattern of a conductive paste for a wet-lay-up method and dry lay up method to also form

an internal electrode layer and the printing pattern of the dielectric paste for forming the dielectric layer for thickness adjustment become the negative of a photographic film, and positive relation. As an organic solvent used for this invention, the (a) methyl ethyl ketone, Ketones, such as methyl isobutyl ketone and an acetone, (b) toluene, Hydrocarbons, such as a xylene and normal hexane, the (c) methanol, ethanol, Alcohols, such as isopropanol, a butanol, and amyl alcohol, (d) Chlorinated hydrocarbons and such mixture, such as ether alcohol, such as ester, such as ethyl acetate and butyl acetate, (e) ethylcellosolve, butyl cellosolve, butyl carbitol, and a terpeneol, a methylene chloride, and 1, 1, 1-trichloroethane, are mentioned. The organic solvent of the low-boiling point of this invention and a high-boiling point is selected according to a boiling point difference, respectively from the above-mentioned organic solvents. In order to permute the 1st organic solvent of a dielectric slurry by the 2nd organic solvent, a dielectric slurry is heated at temperature lower than the boiling point of the 2nd organic solvent, and the 1st organic solvent is evaporated. Whenever [ this stoving temperature ] does not need to be higher than the boiling point of the 1st organic solvent, and when a difference with the boiling point of the 2nd organic solvent is small, it may be lower than the boiling point of the 1st organic solvent. When whenever [ stoving temperature ] is high, it shortens, and heating time is lengthened when low.

[0011]

[Example] Next, the example of this invention is explained with the example of a comparison. This invention is not limited to this example.

The partially aromatic solvent of the xylene the dielectric porcelain powder of a <example> relaxer system, ethyl cellulose resin, and whose boiling point are about 140 degrees C, and amyl alcohol was kneaded using the ball mill and the bead mill, and the dielectric slurry was prepared. On the other hand, the dielectric paste was prepared from this dielectric slurry. That is, after the boiling point added the terpeneol which is about 220 degrees C to this dielectric slurry, it heated at 60-100 degrees C for 24 hours, and the partially aromatic solvent which is an organic solvent of a low-boiling point was evaporated. In order to acquire predetermined viscosity, after adjusting the content of a terpeneol, it mixed with 3 rolls and the dielectric paste was obtained. Adjustment of this amount of terpeneols was performed also in consideration of slight evaporation of the subsequent terpeneol itself. The above-mentioned dielectric slurry is used in order to form the dielectric layer 11 of the discharge-ring dielectric section 21 shown in drawing 1, the dielectric layer 14 for piles of the capacitor section 22, and the dielectric layer 11 of the arm-top-cover dielectric section 23, respectively, and the above-mentioned dielectric paste is used in order to form the dielectric layer 13 for thickness adjustment. Furthermore, the conductive paste for forming the internal electrode layer 12 used the commercial thing of Ag/Pd=70/30.

[0012] By the wet-lay-up method, the above-mentioned dielectric slurry, the conductive paste, and the dielectric paste were applied or printed. That is, by giving two coats of a dielectric slurry on a base plate 25 first, the discharge-ring dielectric section 21 was formed, on the best dielectric layer 11 of this discharge-ring dielectric section 21, the conductive paste was screen-stenciled by the negative pattern, and two or more internal electrode layers 12 were formed. Subsequently, the dielectric paste was screen-stenciled by the positive pattern corresponding to the pattern of the above-mentioned negative between the internal electrode layers 12 and at the edge of the internal electrode layer 12, the dielectric layer 13 for thickness adjustment was formed, on this dielectric layer 13 for thickness adjustment, the dielectric slurry was applied and the dielectric layer 14 for piles was formed. Formation of this internal electrode layer 12, formation of the dielectric layer 13 for thickness adjustment, and formation of the dielectric layer 14 for piles were repeated, and the capacitor section 22 was formed. Furthermore, the arm-top-cover dielectric section 23 was formed by giving two coats of a dielectric slurry on the maximum upper layer of the capacitor section 22.

[0013] It was stuck by pressure with a press when not illustrating the above-mentioned discharge-ring dielectric section 21, the capacitor section 22, and the arm-top-cover dielectric section 23, and a bottom press, and the laminating Green object 20 was produced. Then, after cutting the laminating Green object 20 in the shape of [ of predetermined magnitude ] a chip, this chip object was heated at 600 degrees C for 2 hours, debinder processing was carried out, and it calcinated at further 1000-1100 degrees C for 2 to 3 hours. After carrying out barrel finishing of this bare chip and exposing an internal electrode layer to that ends side, the external electrode was formed and the chip mold laminating ceramic condenser was produced. The size of this stacked type ceramic condenser was 0.9mm in die length of 4.5mm, width of face of 3.2mm, and height, and the dielectric layer thickness for piles between 23 layers and an internal electrode layer of the number of internal electrode

layers was 15 micrometers.

[0014] The dielectric slurry of the example of a <example of comparison> comparison used the same thing as the dielectric slurry of an example. Moreover, the dielectric paste of the example of a comparison was not made from this dielectric slurry, but was prepared independently as follows. That is, dielectric porcelain powder and an organic binder extracted the same thing as an example so that it might become the same compounding ratio. The organic solvent used the isopropanol for viscosity control for the terpeneol. After having kneaded the above-mentioned raw material with the ball mill, evaporating the isopropanol for viscosity control and adjusting the amount of solvents, it mixed with 3 rolls and the dielectric paste was prepared. The chip mold laminating ceramic condenser of the same size was produced like the example using this dielectric paste.

[0015] After preparing 50 capacitors of a <internal structure observation of chip mold laminating ceramic condenser> example, and the example of a comparison at a time, respectively and embedding these to the resin of an epoxy system, when it ground and each cross section was observed with the optical microscope, in the cross section of the capacitor section, the crack was not generated at all to the capacitor of an example to the crack minute five pieces having occurred by the capacitor of the example of a comparison.

[0016] It prepared 100 capacitors of a <thermal-shock trial> example and the example of a comparison at a time, respectively, and the thermal-shock trial estimated these. That is, after being immersed in the 350-degree C eutectic solder tub of Sn63/Pb37 for 3 seconds, without preheating a grip and this with pincettes, it pulled up one chip mold laminating ceramic condenser at a time. The optical microscope investigated whether the crack would have occurred to the capacitor of an example and the example of a comparison. Consequently, in the chip capacitor of the example of a comparison, the crack had not occurred at all in the chip capacitor of an example to the three-piece crack having occurred. Moreover, as for the crack, a 400-degree C thermal-shock trial did not generate the capacitor of an example at all, either.

[0017] It prepared 20 capacitors of a <anti-humidity load test> example and the example of a comparison at a time, respectively, and the anti-humidity load test estimated these. That is, the existence of degradation 1000 hours after impressing the direct current voltage of 50V under 85% of relative humidity at the temperature of +85 degrees C to a capacitor was investigated. By the capacitor of the example of a comparison, the defective was not generated at all to the capacitor of an example to two poor piece having occurred.

[0018]

[Effect of the Invention] Since it prepares by permuting an organic solvent from the dielectric slurry for forming the dielectric layer for piles for the dielectric paste for forming the dielectric layer for thickness adjustment according to this invention as stated above, the description of the dielectric porcelain powder contained during a dielectric paste becomes the same as the description of the dielectric porcelain powder contained in a dielectric slurry, and each sintering property of the dielectric layer for piles and the dielectric layer for thickness adjustment becomes the same. Consequently, defects, such as a crack, are not produced in the interface of the dielectric layer for piles, and the dielectric layer for thickness adjustment, but a crack is not generated in a stacked type ceramic condenser, but it excels in moisture resistance, and degradation on thermal-shock level is not produced. Thereby, a reliable stacked type ceramic condenser is obtained.

---

[Translation done.]

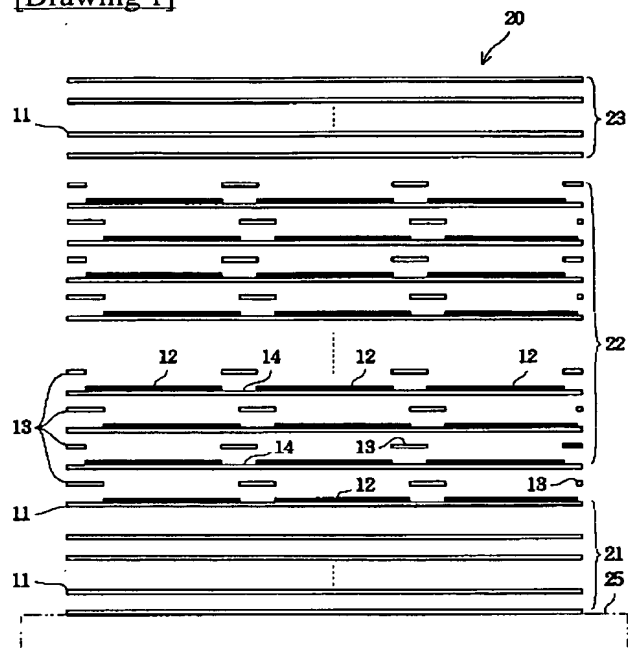
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

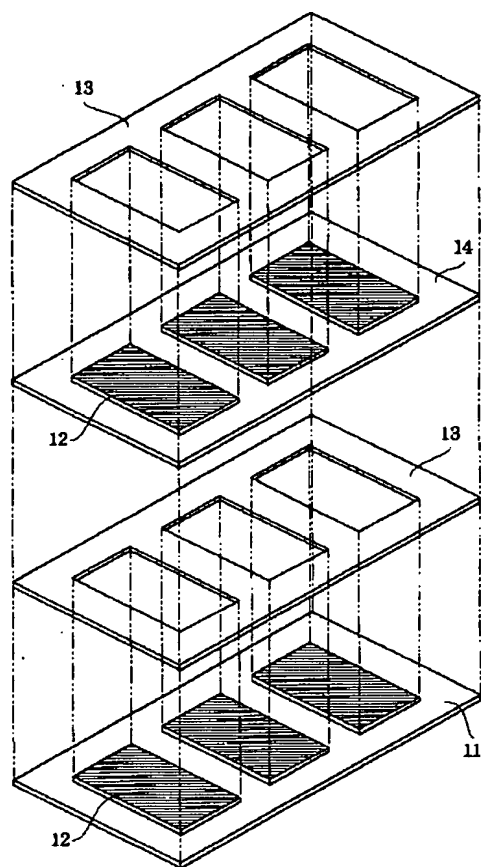
[Drawing 1]



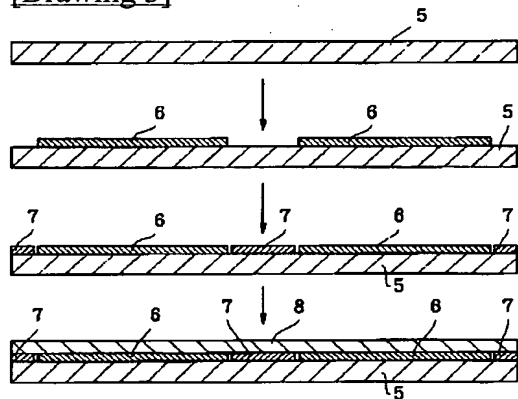
- 11 誘電体層
- 12 内部電極層
- 13 厚み調整用誘電体層
- 14 重ね用誘電体層
- 20 積層グリーン体

[Drawing 2]

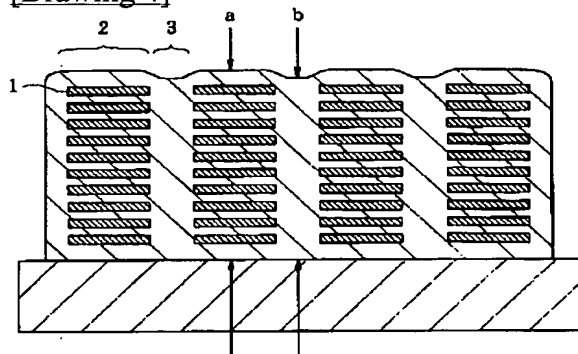




[Drawing 3]



[Drawing 4]



---

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-106925

(43)Date of publication of application : 22.04.1997

(51)Int.Cl.

H01G 4/12

H01G 4/30

H01G 4/30

(21)Application number : 07-265091

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 13.10.1995

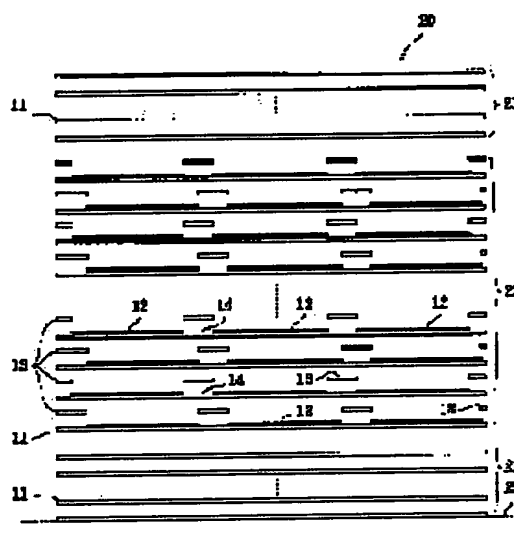
(72)Inventor : HARADA KOICHIRO  
WAKABAYASHI KEIICHI

## (54) METHOD OF MANUFACTURING LAYERED CERAMIC CAPACITOR

## (57)Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To equalize the thickness of the part forming inner electrode layers after lamination with that of the part not forming the inner electrodes so that cracking inside the laminated layers may be avoided while enhancing the moisture resistance and avoiding the decline in the thermal shock.

**SOLUTION:** A dielectric layer 11 formed of dielectric slurry is printed with conductive paste with intervals to form a plurality of inner electrode layers for the formation of thickness adjusting dielectric layers 13 in almost the same thickness as that of the electrodes 12 by printing the spaces between layers 12 as well as the end with the dielectric paste. Next, a dielectric layer 14 for lamination is formed of the slurry. In such a constitution, the slurry is prepared by mixing dielectric particles, an organic binder and the first solvent in low boiling point with one another, so that, after mixing this slurry with the second solvent in higher boiling point than that of the first solvent, the first solvent contained in the dielectric slurry may be substituted with the second solvent by heating at a specific temperature to prepare this paste.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-106925

(43) 公開日 平成9年(1997)4月22日

(51) IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 4/12	3 6 4		H 0 1 G 4/12	3 6 4
4/30	3 0 1		4/30	3 0 1 E
	3 1 1			3 1 1 F

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-265091

(22) 出願日 平成7年(1995)10月13日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 原田 宏一郎

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三

菱マテリアル株式会社電子技術研究所内

(72) 発明者 若林 敬一

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三

菱マテリアル株式会社電子技術研究所内

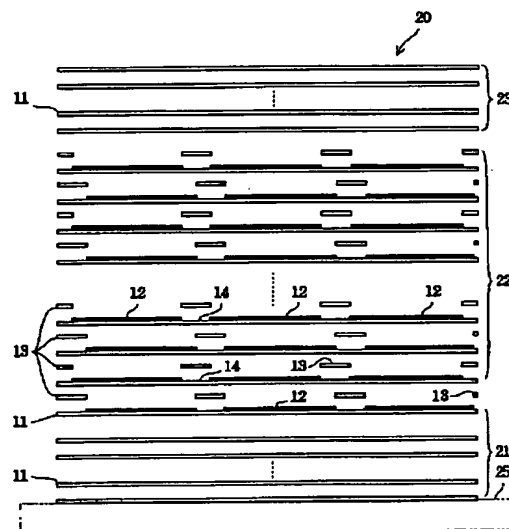
(74) 代理人 弁理士 須田 正義

(54) 【発明の名称】 積層セラミックコンデンサの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 積層後において内部電極層を形成している部分の厚さが内部電極層を形成していない部分の厚さと同程度になり、積層内部にクラックを生じず、耐湿性に優れ、サーマルショックレベルでの劣化を生じない。

【解決手段】 誘電体スラリーで形成された誘電体層 11 上に導電性ペーストを間隔をあけて印刷して複数の内部電極層 12 を形成し、前記電極層 12 の間及び端部に誘電体ペーストを印刷して電極層 12 の厚みと同程度の厚みを有する厚み調整用誘電体層 13 を形成する。層 12、13 の上に上記スラリーによる重ね用誘電体層 14 を形成する。上記スラリーを誘電体粉末と有機バインダと低沸点の第1溶剤とを混合することにより調製し、上記スラリーに第1溶剤の沸点より高沸点の第2溶剤を加えて混合した後、所定の温度で加熱して誘電体スラリーに含まれる第1溶剤を第2溶剤に置換することにより上記ペーストを調製する。



- 11 誘電体層
- 12 内部電極層
- 13 厚み調整用誘電体層
- 14 重ね用誘電体層
- 20 被覆グリーン体

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電体スラリーにより形成された誘電体層(11)上又はベースフィルム上に導電性ペーストを間隔をあけて印刷乾燥して複数の内部電極層(12)を形成する工程と、

前記内部電極層(12)を形成した誘電体層(11)上又は前記ベースフィルム上の前記内部電極層(12)の間及び前記内部電極層(12)の端部に誘電体ペーストを印刷乾燥して前記内部電極層(12)の厚みと同程度の厚みを有する厚み調整用誘電体層(13)を形成する工程と、

前記厚み調整用誘電体層(13)及び内部電極層(12)の上に前記誘電体スラリーによる重ね用誘電体層(14)を形成する工程とを含む積層セラミックコンデンサの製造方法において、

前記誘電体スラリーを誘電体磁器粉末と有機バインダと低沸点の第1有機溶剤とを混合することにより調製し、前記誘電体スラリーに前記第1有機溶剤の沸点より高沸点の第2有機溶剤を加えて混合した後、前記第2有機溶剤の沸点より低い温度で前記誘電体スラリーを加熱して前記誘電体スラリーに含まれる第1有機溶剤を第2有機溶剤に置換することにより前記誘電体ペーストを調製することを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は乾式積層法又は湿式積層法に適用し得る積層セラミックコンデンサの製造方法に関する。更に詳しくは積層グリーン体形成時の積層セラミックコンデンサの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ラジオ、マイクロカセットレコーダ、電子チューナ、ビデオカメラ等の超小型化、薄型軽量電子機器の発展に伴い、回路素子として使用されるコンデンサの小型、大容量化が強く要求されるようになってきた。これらの要求を満足する部品として積層セラミックコンデンサが知られている。この積層セラミックコンデンサを湿式積層法で製造するには、最初に、例えば誘電体磁器粉末、有機バインダ、可塑剤及び有機溶剤を混合して誘電体スラリーを調製し、この誘電体スラリーをカーテンコート法により台板上にセラミック誘電体層を厚さ数10 $\mu$ mに積層し乾燥した後、この誘電体層の上面に間隔をあけて導電性ペーストをスクリーン印刷し乾燥することにより複数の内部電極層を形成する。これを交互に繰返して複数回積層した後、圧着することにより積層グリーン体を作り、このグリーン体を内部電極層の単位でチップ状に切断する。続いてチップ体を脱バインダ処理した後、焼成してベアチップとし、最後にベアチップの端面に外部電極を形成する。この積層セラミックコンデンサを乾式積層法で製造するには、上記誘電体スラリーをドクタブレード法等によりベースフィルム上

2

に成膜乾燥してセラミックグリーンシートを作り、このグリーンシートからなる誘電体層の上面に湿式積層法と同様にして複数の内部電極層を形成する。次に内部電極層が形成されたグリーンシートをベースフィルムを剥離しながら複数枚積層した後、湿式積層法と同様に積層グリーン体の切断、チップ体の脱バインダ処理、焼成を行い、外部電極を形成する。

【0003】一方、コンデンサの小型、大容量化の要求は最近更に強く、この要求を満たすためには積層数の増大や誘電体層の薄層化が必要不可欠である。しかし、上記の湿式積層法又は乾式積層法により大容量の積層セラミックコンデンサを製造した場合に、積層数が増大すると、図4に示すように積層後において内部電極層の厚さの関係から内部電極層1を形成している部分2の厚さaが内部電極層1を形成していない部分3の厚さbより大きくなる。この現象は積層数が更に増大すると顕著になり、湿式積層法の場合には電極形成時に導電性ペーストが垂れて内部電極層がにじむなどの問題を生じる。この内部電極層にじみは誘電体層で絶縁されない電極同士の短絡の原因となりコンデンサの信頼性を大きく低下させる。またこの状態で加熱圧着により多層に積層しようとすると、内部電極層の形成部分2の厚さaと形成していない部分3の厚さbの差により内部電極層の形成されていない部分3が圧力不足になる。このためその境界には歪みが生じ、層間の密着性が劣り、焼成時に内部電極層と誘電体層間で内部ストレスにより剥離現象（デラミネーション）や微小クラック等の欠陥が発生する場合がある。これらの欠陥は、コンデンサを予熱なしではんだ槽に浸漬する程度のサーマルショックを与えたときにコンデンサを劣化させ、また耐湿寿命を短くしてコンデンサとしての信頼性を低下させる問題点があった。

【0004】この点を解決するため、コンデンサ部を形成する際に、内部電極層の上に重ねるセラミック誘電体シートを内部電極層の部分だけ打抜くか、或いはその部分だけ薄くする方法が提案されている（特開昭53-42353）。また図3に示すようにベースフィルム5上に導電性ペーストを間隔をあけて印刷乾燥して複数の内部電極層6を形成し、このベースフィルム5上の内部電極層6の間及び内部電極層6の端部に誘電体ペーストを印刷乾燥して内部電極層の厚みと同程度の厚みを有する厚み調整用誘電体層7を形成した後、厚み調整用誘電体層7及び内部電極層6の上に誘電体スラリーによる重ね用誘電体層8を形成する積層セラミックコンデンサ用グリーンシートの製造方法が提案されている（特開平3-74820）。上記製造方法の場合に、導電性ペーストの印刷パターンと誘電体ペーストの印刷パターンは写真フィルムのネガティブとポジティブの関係になる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】図3に示される方法では、上記誘電体ペースト及び誘電体スラリーを調製する

場合に、厚み調整用誘電体層と重ね用誘電体層の焼結性を同一にするために、有機溶剤以外の誘電体磁器粉末、有機バインダ等は同一の原材料が使用される。しかし厚み調整用誘電体層を形成するための誘電体ペーストの使用量は、重ね用誘電体層を形成するための誘電体スラリーの使用量に比べて極めて少ない。このために誘電体ペースト及び誘電体スラリーの調製時に、誘電体磁器粉末、有機バインダ及び有機溶剤を混練しながら微粉碎する工程を別々にする必要が生じる。製造工程を別にした場合、誘電体磁器粉末の分散性や粉末の平均粒径、形状、比表面積等が誘電体ペーストと誘電体スラリーとでは微妙に相違する。このため厚み調整用誘電体層と重ね用誘電体層の焼結性が完全に一致なくなり、積層グリーン体を焼成した後、これらの界面に微小なクラックやデラミネーション等が発生しやすい。この結果、高温多湿環境で積層コンデンサを使用したときにクラックを通して水蒸気が侵入し、コンデンサの耐湿性が低下したり、コンデンサの耐熱衝撃性が低下するなどの問題が新たに起きる。本発明の目的は、積層後において電極層を形成している部分の厚さが電極層を形成していない部分の厚さと同程度になり、積層内部にクラックを生じず、耐湿性に優れ、サーマルショックレベルでの劣化を生じない積層セラミックコンデンサの製造方法を提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】図1及び図2に示すように、本願請求項1に係る発明は、誘電体スラリーにより形成された誘電体層11上又はベースフィルム上に導電性ペーストを間隔をあけて印刷乾燥して複数の内部電極層12を形成する工程と、これらの内部電極層12を形成した誘電体層11上又はベースフィルム上の内部電極層12の間及び内部電極層12の端部に誘電体ペーストを印刷乾燥して内部電極層12の厚みと同程度の厚みを有する厚み調整用誘電体層13を形成する工程と、この厚み調整用誘電体層13及び内部電極層12の上に上記誘電体スラリーによる重ね用誘電体層14を形成する工程とを含む積層セラミックコンデンサの製造方法の改良である。その特徴ある構成は、上記誘電体スラリーを誘電体磁器粉末と有機バインダと低沸点の第1有機溶剤とを混合することにより調製し、この誘電体スラリーに第1有機溶剤の沸点より高沸点の第2有機溶剤を加えて混合した後、第2有機溶剤の沸点より低い温度で誘電体スラリーを加熱して誘電体スラリーに含まれる第1有機溶剤を第2有機溶剤に置換することにより上記誘電体ペーストを調製することにある。

【0007】積層グリーン体20内部の誘電体層11、14上の内部電極層12の間及び内部電極層12の端部に厚み調整用誘電体層13を設けることにより、内部電極層12が形成される部分の厚さと内部電極層12が形成されない部分の厚さとの差がなくなる。これにより積

層グリーン体20の誘電体層と内部電極層との境界部におけるストレスを緩和することができる。また誘電体スラリーに高沸点の有機溶剤を加えて混合した後、誘電体スラリーに含まれる低沸点の有機溶剤を高沸点の有機溶剤に置換して誘電体ペーストを調製することにより、誘電体ペースト中に含まれる誘電体磁器粉末の性状は誘電体スラリー中に含まれる誘電体磁器粉末の性状と同じになり、誘電体層11、14と厚み調整用誘電体層13の各焼結特性が同一になる。その結果、誘電体層11、14と厚み調整用誘電体層13の界面にクラック等の欠陥を生じず、積層セラミックコンデンサとして耐湿性に優れ、サーマルショックレベルでの劣化を生じない。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明を湿式積層法で行う場合には、先ず誘電体磁器粉末、有機バインダ、可塑剤及び低沸点の有機溶剤を混合して誘電体スラリーを調製し、この誘電体スラリーをカーテンコート法により台板上にセラミック誘電体層を厚さ数10 $\mu$ mに積層し乾燥した後、この誘電体層の上面に間隔をあけて導電性ペーストをスクリーン印刷し乾燥することにより複数の内部電極層を形成する。次いで上記誘電体スラリーから作られ、上記低沸点の有機溶剤より高い沸点の有機溶剤を含み、粘性が高い以外は上記誘電体スラリーと同一の誘電体ペーストを内部電極層の間及び内部電極層の端部に印刷乾燥して内部電極層と同じ厚さの厚み調整用誘電体層を形成する。次にこの厚み調整用誘電体層及び内部電極層の上に上記誘電体スラリーを塗布して重ね用誘電体層を形成する。この重ね用誘電体層の上に更に内部電極層、厚み調整用誘電体層及び重ね用誘電体層をこの順に形成し、この工程を複数回繰返して積層体を作った後、これを圧着することにより積層グリーン体を作る。更に続いてこのグリーン体を内部電極層の単位でチップ状に切断する。続いてチップ体を脱バインダ処理した後、焼成してベアチップとし、最後にベアチップの端面に外部電極を形成する。

【0009】また本発明を乾式積層法で行う場合には、導電性ペーストをベースフィルム上にスクリーン印刷し乾燥することにより複数の内部電極層を形成し、次いでこれらの内部電極層の間及び内部電極層の端部に、上記誘電体スラリーから作られ、高沸点の有機溶剤を含む誘電体ペーストを印刷乾燥して内部電極層と同じ厚さの厚み調整用誘電体層を形成する。一方低沸点の有機溶剤を含み、粘性が低い以外は上記誘電体ペーストと同じ誘電体スラリーをベースフィルム上にドクタブレード法等により成膜乾燥してセラミックグリーンシートを作る。このグリーンシートは重ね用誘電体層、後述する下カバー誘電体部及び上カバー誘電体部を形成するためのシートである。ベースフィルムを剥離しながら上記グリーンシートを積層して下カバー誘電体部を形成し、その上に内部電極層と厚み調整用誘電体層が成膜乾燥されたシート

を同様にベースフィルムを剥離しながら下カバー誘電体部に積層し、その上に厚み調整用誘電体層を積層する。この工程を複数回繰返し積層して積層体を作る。以下、湿式積層法と同様にして積層体を圧着することにより積層グリーン体を作り、これを切断した後、チップ体の脱バインダ処理、焼成を行い、外部電極を形成する。

【0010】湿式積層法も乾式積層法も、内部電極層を形成するための導電性ペーストの印刷パターンと、厚み調整用誘電体層を形成するための誘電体ペーストの印刷パターンは、写真フィルムのネガティブとポジティブの

関係になる。本発明に用いられる有機溶剤としては、(a)メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン等のケトン類、(b)トルエン、キシレン、ノルマルヘキサン等の炭化水素類、(c)メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アミルアルコール等のアルコール類、(d)酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、(e)エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、テルピネオール等のエーテルアルコール類、塩化メチレン、1・1・1-トリクロロエタン等の塩化炭化水素類及びこれらの混合物が挙げられる。本発明の低沸点及び高沸点の有機溶剤は上記有機溶剤中から沸点差に応じてそれぞれ選定される。誘電体スラリーの第1有機溶剤を第2有機溶剤に置換するためには、第2有機溶剤の沸点より低い温度で誘電体スラリーを加熱して第1有機溶剤を蒸発させる。この加熱温度は第1有機溶剤の沸点より高くなくてもよく、第2有機溶剤の沸点との差が小さいときには、第1有機溶剤の沸点より低くてもよい。加熱温度の高いときには加熱時間を短くし、低いときには長くする。

【0011】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例とともに説明する。本発明はこの実施例に限定されるものではない。

<実施例>リラクサ系の誘電体磁器粉末とエチルセロース樹脂と沸点が約140℃のキシレンとアミルアルコールの混合溶剤をボールミルとビーズミルを用いて混練し、誘電体スラリーを調製した。一方、この誘電体スラリーから誘電体ペーストを調製した。即ちこの誘電体スラリーに沸点が約220℃のテルピネオールを添加した後、60～100℃で24時間加熱して低沸点の有機溶剤である混合溶剤を蒸発させた。所定の粘性を得るためにテルピネオールの含有量を調整した後、3本ロールで混ぜて誘電体ペーストを得た。このテルピネオール量の調整はその後のテルピネオール自体の僅かな蒸発をも考慮して行われた。上記誘電体スラリーは図1に示す下カバー誘電体部21の誘電体層11、コンデンサ部22の重ね用誘電体層14、上カバー誘電体部23の誘電体層11をそれぞれ形成するために用いられ、また上記誘電体ペーストは厚み調整用誘電体層13を形成するために用いられる。更に内部電極層12を形成するための導電性ペーストは市販のAg/Pd=70/30のものを用

いた。

【0012】湿式積層法により、上記誘電体スラリー、導電性ペースト及び誘電体ペーストを塗布又は印刷した。即ち、先ず台板25上に誘電体スラリーを重ね塗りすることにより下カバー誘電体部21を形成し、この下カバー誘電体部21の最上の誘電体層11上に導電性ペーストをネガティブのパターンでスクリーン印刷して複数の内部電極層12を形成した。次いで上記ネガティブのパターンに対応するポジティブのパターンで内部電極層12の間及び内部電極層12の端部に誘電体ペーストをスクリーン印刷して厚み調整用誘電体層13を形成し、この厚み調整用誘電体層13の上に誘電体スラリーを塗って重ね用誘電体層14を形成した。この内部電極層12の形成、厚み調整用誘電体層13の形成及び重ね用誘電体層14の形成を繰返して、コンデンサ部22を形成した。更にコンデンサ部22の最上層に誘電体スラリーを重ね塗りすることにより上カバー誘電体部23を形成した。

【0013】上記下カバー誘電体部21、コンデンサ部22及び上カバー誘電体部23を図示しない上プレスと下プレスにより圧着して積層グリーン体20を作製した。続いて積層グリーン体20を所定の大きさのチップ状に切断した後、このチップ体を600℃で2時間加熱して脱バインダ処理し、更に1000～1100℃で2～3時間焼成した。このベアチップをバレル研磨してその両端面に内部電極層を露出させた後、外部電極を形成してチップ型積層セラミックコンデンサを作製した。この積層セラミックコンデンサはサイズが長さ4.5mm、幅3.2mm、高さ0.9mmであって、内部電極層の数は23層、内部電極層間の重ね用誘電体層の厚さは15μmであった。

【0014】<比較例>比較例の誘電体スラリーは実施例の誘電体スラリーと同一のものを使用した。また比較例の誘電体ペーストはこの誘電体スラリーから作らず、次のように別に調製した。即ち、誘電体磁器粉末及び有機バインダは実施例と同じものを同一の配合比となるように採取した。有機溶剤はテルピネオールを粘度調整用のイソプロパノールを用いた。上記の原材料をボールミルで混練し、粘度調整用のイソプロパノールを蒸発して溶剤量を調整した後、3本ロールで混ぜ誘電体ペーストを調製した。この誘電体ペーストを使用して実施例と同様にして、同一サイズのチップ型積層セラミックコンデンサを作製した。

【0015】<チップ型積層セラミックコンデンサの内部構造観察>実施例と比較例のコンデンサをそれぞれ50個ずつ用意し、これらをエポキシ系の樹脂に埋込んだ後、研磨して各断面を光学顕微鏡で観察したところ、コンデンサ部の断面において比較例のコンデンサでは5個微小なクラックが発生していたのに対して、実施例のコンデンサには全くクラックは発生していなかった。

【0016】＜サーマルショック試験＞実施例と比較例のコンデンサをそれぞれ100個ずつ用意し、これらをサーマルショック試験により評価した。即ちチップ型積層セラミックコンデンサを1個ずつピンセットでつかみ、これを予熱せずに350℃のSn63/Pb37の共晶はんだ槽に3秒間浸漬した後、引上げた。実施例及び比較例のコンデンサにクラックが発生しているか否かを光学顕微鏡で調べた。その結果、比較例のチップコンデンサでは3個クラックが発生していたのに対して、実施例のチップコンデンサには全くクラックが発生していなかった。また実施例のコンデンサは400℃のサーマルショック試験でもクラックは全く発生しなかった。

【0017】＜耐湿負荷試験＞実施例と比較例のコンデンサをそれぞれ20個ずつ用意し、これらを耐湿負荷試験により評価した。即ちコンデンサに対して+85℃の温度で85%の相対湿度下、50Vの直流電圧を印加して1000時間後の劣化の有無を調べた。比較例のコンデンサでは2個不良が発生したのに対して、実施例のコンデンサには全く不良品は発生しなかった。

【0018】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、厚み調整用誘電体層を形成するための誘電体ペーストを重ね用誘電体層を形成するための誘電体スラリーから有機\*

\* 溶剤を置換することにより調製するので、誘電体ペースト中に含まれる誘電体磁器粉末の性状は誘電体スラリー中に含まれる誘電体磁器粉末の性状と同じになり、重ね用誘電体層と厚み調整用誘電体層の各焼結特性が同一になる。その結果、重ね用誘電体層と厚み調整用誘電体層の界面にクラック等の欠陥を生じず、積層セラミックコンデンサにはクラックは発生せず、耐湿性に優れ、サーマルショックレベルでの劣化を生じない。これにより信頼性の高い積層セラミックコンデンサが得られる。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の積層セラミックコンデンサのグリーン体を積層する状況を示す構成図。

【図2】その要部斜視図。

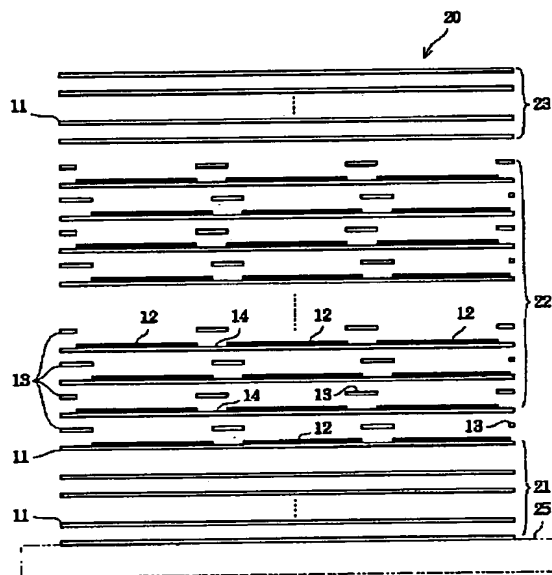
【図3】従来の乾式積層法により積層するためのグリーン体の製造を説明する断面図。

【図4】従来の積層グリーン体の断面図。

【符号の説明】

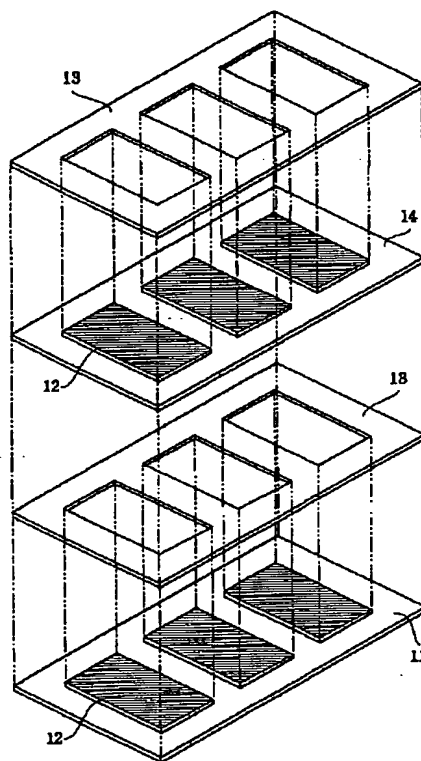
- 11 誘電体層
- 12 内部電極層
- 13 厚み調整用誘電体層
- 14 重ね用誘電体層
- 20 積層グリーン体

【図1】



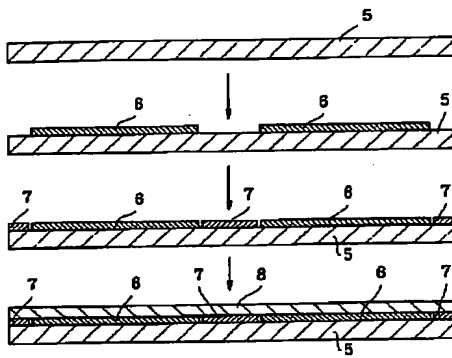
- 11 誘電体層
- 12 内部電極層
- 13 厚み調整用誘電体層
- 14 重ね用誘電体層
- 20 積層グリーン体

【図2】





【図3】



【図4】

